

铜铅硫化矿浮选分离研究现状及展望

王瑞康¹, 蓝卓越^{1,2,3}, 杨迪¹, 童雄^{1,2,3}

(1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093; 3. 云南省金属矿尾矿资源二次利用工程研究中心, 云南 昆明 650093)

摘要: 铜铅分离是复杂硫化矿选矿技术难题之一。在分析铜铅硫化矿资源概况及矿物组成特点的基础上, 综合评述了现阶段铜铅硫化矿浮选分离的主要工艺流程, 总结了铜铅浮选分离的药剂制度及机理研究, 并指出绿色环保的新型靶向浮选药剂的研发、生物浸出技术和电位调控浮选技术的应用, 是未来提高铜铅分离效率和资源综合利用水平的主要发展方向。

关键词: 黄铜矿; 方铅矿; 硫化矿; 浮选; 分离

doi:10.12476/kczhly.202207070422

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 04-0032-09

引用格式: 王瑞康, 蓝卓越, 杨迪, 等. 铜铅硫化矿浮选分离研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(4): 32-40.

WANG Ruikang, LAN Zhuoyue, YANG Di, et al. Research status and prospect of flotation separation of a copper-lead sulfide ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(4): 32-40.

铜在人类的生活中有着重要的作用, 被广泛应用于电气、轻工、机械、建筑、医学、国防等领域, 其每年的消耗量仅次于铝。铅是制作蓄电池、电缆、子弹和弹药等国家战略物品不可或缺的原材料。因此, 中国对铜铅矿产资源的勘探、开采、加工都极为重视。

铜铅硫化矿是一种常见的有色金属硫化矿, 其中主要的矿物有方铅矿、黄铜矿、黄铁矿等, 铜铅硫化矿通常伴生金银等稀贵金属, 属于复杂多金属硫化矿, 综合回收利用价值高。

铜铅硫化矿物常常由于共生紧密, 嵌布粒度细且不均匀, 碎磨时难以实现有效的单体解离, 从而导致精矿产品互含高, 分选效果不理想, 造成工艺流程复杂, 铜铅分离困难的选矿技术难题^[1-4]。理论上不同的硫化矿具有不同的表面疏水性, 通常采用浮选分离来实现目的矿物的有效回收, 但实际不同种类硫化矿物性质相似、可浮性交错重叠是造成分离困难的重要原因。另外,

选矿过程中受细泥、难免离子和残余选矿药剂的影响, 也会造成铜铅硫化矿浮选分离的实际困难^[5-10]。

综上所述, 由于铜铅多金属硫化矿的复杂矿物组成, 以及其嵌布共生难单体解离等原因一直困扰现场的选矿生产, 这使得铜铅多金属硫化矿的有效分离成为国内外选矿研究的重点。因此, 在介绍铜铅硫化矿资源现状及共生特点的基础上, 对铜铅浮选分离工艺流程的优缺点及应用、药剂制度及药剂作用机理、铜铅分离工艺研究进展等方面进行了分析综述, 为下阶段铜铅硫化矿的分离提供一定的借鉴。

1 铜铅硫化矿资源现状及特点

铜矿在全球的分布集中度较高, 据美国地质调查局数据统计, 2021 年全球铜矿储量约 8.8×10^8 金属吨, 主要分布于美洲地区。其中, 智利的铜

收稿日期: 2022-07-07

基金项目: 国家自然科学基金 (5196040249)

作者简介: 王瑞康 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事资源综合利用、浮选理论与工艺等方面工作。

通信作者: 蓝卓越 (1976-), 男, 博士, 副教授, 主要从事资源综合利用、浮选理论与工艺等方面工作。

矿储量最大，约为 2×10^7 金属吨，占全球铜矿储量的22.73%；澳大利亚、秘鲁分别位列第二位、第三位，占全球铜矿储量的10.57%和8.75%。世界铅资源总储量 9×10^7 t，主要分布在澳大利亚、中国、俄罗斯、秘鲁等国家，其中澳大利亚和中国铅资源储量位居世界第一和第二位，分别约占世界铅资源总储量的40%和20%。

据2021年中国矿产资源报告显示，铜矿主要分布在云南、江西、西藏，其中云南占比约13%、江西占比约24%、西藏占比约26%；铅矿主要分布在甘肃、云南、内蒙古，其中甘肃占比约12%、云南占比约16%、内蒙古占比约24%。目前，单一的铜矿、铅矿较少，铜和铅多与其他金属共生或伴生。大部分铜铅金属来自铜铅多金属硫化矿，主要以铜铅硫化矿、铜铅锌硫化矿等形式存在，广泛分布在西南地区、中南地区和西北地区。

复杂铜铅多金属硫化矿其特点较为突出，主要表现为矿石中各有价金属矿物之间共生关系紧密，如黄铜矿与方铅矿、黄铁矿等连生密切；方铅矿与黄铜矿、闪锌矿及黄铁矿等连生密切。矿物间互相镶嵌，嵌布粒度极细且不均匀，在碎磨过程中矿物之间难以单体解离，从而导致分选精矿产品互含偏高^[11-12]。此外，部分铜铅矿物还与脉石矿物共生关系复杂，存在较多相互连生或包裹现象，使得在碎磨过程中脉石矿物易泥化而造成不利影响。因此，为实现铜铅的高效分选，应在工艺矿物学研究的基础上探究铜铅多金属硫化矿的共生形式，结合矿物特点选择合理的工艺流程和药剂制度。

2 铜铅浮选分离工艺流程研究现状

多金属硫化矿因矿物组成、含量以及矿石性质特点不同，采用的浮选分离工艺也有所不同。主要的浮选工艺流程有：优先浮选、部分混合浮选、混合-优先浮选、全混合浮选和等可浮浮选工艺。目前铜铅硫化矿分离工艺流程主要为铜铅混合浮选-铜铅分离工艺、铜铅优先浮选工艺，前者是最常用的工艺。

2.1 铜铅混合浮选—铜铅分离工艺

铜铅混合浮选—铜铅分离工艺流程是将铜铅矿物混合浮选至粗精矿再进行铜铅分离的工艺。

铜铅分离是对铜铅混合粗精矿中的铜或铅矿物进行优先浮选，再对被抑制的铅或铜矿物活化浮选的工艺过程。当铜铅硫化矿结合紧密、不易单体解离，原矿品位较低或细泥脉石矿物较多时常采用这种分离工艺，其优点是混合浮选作业节约药剂和时间，缺点是混合精矿的铜铅分离受残余药剂影响较大。

王刚等^[13]针对内蒙古某铜铅锌复杂多金属硫化矿进行了工艺矿物学和选矿工艺研究，采用“铜铅混合浮选—铜铅分离”的工艺流程，最终得到铜精矿品位为18.41%、回收率为86.53%，含银594.82 g/t、银回收率为25.30%；铅精矿品位为62.70%、回收率为85.01%，含银428.05 g/t、银回收率为54.62%的良好指标，结合工艺矿物学研究选择此工艺流程不仅完成了铜铅的分离，而且对矿石中伴生贵金属银实现了高效回收。肖炜等^[14]在研究云南迪庆州铜铅锌硫化矿分选实验中，采用“铜铅混合浮选—铜铅分离”的工艺流程，得到的铜精矿、铅精矿产品互含较低且指标较好，其中铜精矿品位为24.15%、含铅1.88%，回收率为80.57%；铅精矿品位为31.63%、含铜1.08%，回收率为65.35%。黄雄^[15]在处理内蒙古某含铜铅硫化矿选矿实验研究中，采用“铜铅混合浮选—铜铅分离”的工艺流程，实验获得铜精矿品位为24.01%、回收率为89.52%；铅精矿品位为45.24%、回收率为98.25%，分离效果较好且铅精矿达到四级品标准。

针对铜铅解离不完全导致铜铅分离效果不佳、精矿互含严重的现象，生产实践中一般采用铜铅混合精矿再磨再选的工艺流程。谢海云等^[16]利用化学分析、X射线衍射和矿物解离度分析（MLA）等多种方法，对云南羊拉的铜铅锌混合精矿进行了工艺矿物学研究，发现该混合精矿嵌布粒度较细，且各矿物之间存在一定的相互连生、包裹现象，针对此研究结果提出：提高磨矿细度使矿物充分解离是实现该混合精矿有效分选的关键。温凯等^[17]在研究某含银铜铅锌硫化矿时，采用“铜铅混合浮选—混合精矿再磨-铜铅分离”的工艺流程，混合精矿再磨使铜铅得到了较好的解离，最终获得了铜精矿品位为25.65%、回收率为73.25%，其中银的回收率为2.47%；铅精矿品位为46.59%、回收率为87.78%，其中银的回收率为82.23%的良好指标。

2.2 优先浮选工艺

优先浮选工艺是根据铜矿物和铅矿物的可浮性差异进行分选，从可浮性由高到低依次将矿物浮选分离。当铜铅硫化矿易单体解离且品位相对较高时采用优先浮选分离工艺，其优点是操作简单易于控制、容易得到合格的精矿；缺点是浮选时间和工艺流程较长、药剂用量较大。

陈章鸿、刘四清等^[18]在分选老挝丰沙里省铜品位为 2.07%、铅品位为 5.76% 的铜铅锌多金属硫化矿实验中，采用优先浮选工艺，获得铜精矿品位为 20.18%、回收率为 82.39%，含银 2 738 g/t、银回收率为 52%；铅精矿品位为 45.35%、回收率为 71.51%，含银 728 g/t、银回收率为 15% 的良好指标。冯晓燕等^[19]对富含金银等贵金属的铜铅锌多金属硫化矿进行了选矿实验研究，采用铜、铅

依次优先浮选工艺，经闭路实验所得铜精矿品位为 24.26%、回收率为 58.21%，含金 244 g/t、金回收率为 66.37%，含银 4 877 g/t、银回收率为 19.48%；铅精矿品位为 70.75%、回收率为 86.55%，含金 8.0 g/t、金回收率为 12.81%，含银 2 030 g/t、银回收率为 47.74%；实验最终金的总回收率为 92.16%、银的总回收率为 89.44%，极大地提高了资源综合利用率。

3 铜铅浮选分离药剂

3.1 硫化铜矿捕收剂

黄药、硫氨酯、黑药、硫氮类等是常见的硫化矿浮选捕收剂，其中硫氨酯类中的甲基硫氨酯是铜铅分离常用的捕收剂，对铜矿物具有很好的选择性。铜硫化矿浮选常用的捕收剂见表 1^[20]。

表 1 常用的硫化铜矿浮选捕收剂
Table 1 Common collectors for the copper sulfide ore flotation

药剂名称	结构式或化学名称	备注
烷基二硫代碳酸盐（黄药）	ROCSS ⁻ M ⁺	R=C ₂ ~C ₆
烷基或芳基二硫代膦酸盐（黑药）	(RO) ₂ PSS ⁻ M ⁺	R=C ₂ ~C ₆
二硫代氨基甲酸盐（硫氮）	(R) ₂ NCSS ⁻ M ⁺	R=C ₁ ~C ₃
一硫代氨基甲酸酯（硫氨酯）	R ¹ OC(=S)N(R ²) ₂	R=H, C ₁ ~C ₆
硫代均二苯脲（白药）	(C ₆ H ₅ NH) ₂ C(=S)	
烷基双黄原酸酯	(ROCS) ₂ S	R=C ₂ ~C ₆
黄原酸酯	ROCSSR [']	R=C ₂ ~C ₆ R'有多种选择
巯基苯并噻唑	C ₆ H ₄ (-N=)(-S-)C-SH	
烷基或芳基二硫代膦酸盐	(R) ₂ PSS ⁻ M ⁺	R=C ₂ ~C ₆
烷基硫醇	RSH	R=C ₁₀ ~C ₁₂
二烷基二硫化物	RSSR	R=C ₄ ~C ₈
烷基三硫代碳酸盐	RSCSS ⁻ M ⁺	R=C ₂ ~C ₆

新型靶向浮选药剂的研发一直是选矿工作者研究的重点。目前一系列硫化铜新型捕收剂被研发（见表 2），其不仅具有良好的选择性、稳定性以及精准的靶向性，而且具有低毒、绿色环保等优点。但因其成本较高、制备过程较为复杂等多方面原因使得部分新型捕收剂尚未得到广泛应用^[20]。

3.2 方铅矿抑制剂

铜铅浮选分离中，常采用抑铅浮铜工艺，因此方铅矿抑制剂的选择和研究显得十分重要。方铅矿的抑制剂可分为无机抑制剂、有机抑制剂以及组合抑制剂。无机抑制剂主要有铬酸盐、重铬酸盐、高锰酸钾、亚硫酸盐、硫化钠、氰化物、

次氯酸钙^[24]等，有机抑制剂有腐殖酸钠^[25]、羧甲基纤维素、淀粉、糊精^[24]、单宁^[26]以及新型有机抑制剂等。

3.2.1 无机抑制剂

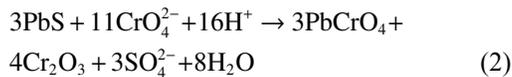
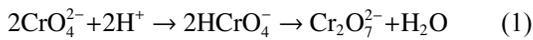
(1) 重铬酸盐

重铬酸盐是方铅矿最常用的抑制剂，由于重铬酸盐和铬酸盐可相互转化（反应式 1），因此通常认为重铬酸盐抑制方铅矿有两个阶段，一是在方铅矿表面形成亲水性较强的铬酸铅（反应式 2），二是黄药从方铅矿表面解吸脱落^[27]。具体来说，重铬酸盐能在弱碱性矿浆中转化为铬酸盐，与方铅矿表面发生化学吸附，生成一层具有亲水

表2 硫化铜矿浮选的新型捕收剂
Table 2 New type collectors for the copper sulfide ore flotation

药剂名称	结构式或化学名称	备注
烷基或芳基一硫代磷酸烷基或芳基亚磷酸盐	$(RO)_2PSO^+M^-$ $(R)_2PSO^+M^-$	$R=C_2\sim C_6$
N-烯丙基一硫代氨基甲酸盐	$ROC(=S)NHCH_2CH=CH_2$	$R=C_2\sim C_6$
烷氧羰基烷基一硫代氨基甲酸酯	$R^1OC(=S)NHC(=O)OR^2$	$R=C_2\sim C_5$
烷氧羰基烷基硫脲	$R^1NHC(=S)NHC(=O)OR^2$	$R=C_2\sim C_6$
二烷基硫化物	RSR	$R=C_2\sim C_6$
烷基硫代胺	$RSR'NH_2$	$R=C_2\sim C_{10}$
二硫代氨基甲酸- α -羰基酯	$RC(=O)SC(=S)NH_2$	$R=C_4\sim C_8$ $R'=C_2\sim C_3$
MIG-4E捕收剂	$HC\equiv CH-CH=CH-O-C_4H_9$	
HATT捕收剂 ^[21]	3-己基-4-氨基-1, 2, 4-三唑-5-硫酮	
MBT捕收剂 ^[22]	(2-巯基苯并噻唑)	
DTPiNa捕收剂 ^[23]	(二异丁基二硫代次磷酸钠)	

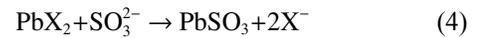
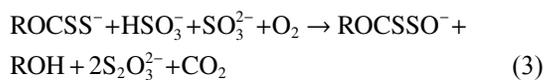
性的铬酸铅薄膜，改变了方铅矿表面性质，从而影响捕收剂在方铅矿表面的吸附，增加了方铅矿的亲水性。



实际生产中常将重铬酸盐和其他抑制剂组合使用。黄海露等^[28]在某组分复杂的铜铅混合精矿分离实验中，用N-C合剂和重铬酸盐组合抑制方铅矿，效果显著，方铅矿不易被活化浮选，因此联合重选工艺回收难浮选的方铅矿。组合抑制剂的使用不仅达到了单独使用重铬酸盐的效果，而且大大降低了重铬酸盐的用量，减轻了环境污染的压力。

(2) 亚硫酸盐

亚硫酸盐抑制方铅矿原理：一是亚硫酸盐产生的 SO_3^{2-} 与方铅矿表面的 Pb^{2+} 反应生成 $PbSO_3$ ，进而被氧化成 $PbSO_4$ ， $PbSO_4$ 再与水分子的氢键作用在方铅矿表面缔合，阻碍了捕收剂的吸附^[29]；二是亚硫酸盐可水解成 HSO_3^- ，并将黄药分解成过黄药（ $ROCSSO^-$ ，反应式3），产生二氧化碳并且消耗氧气，导致矿浆电位下降，抑制了双黄药和双黄原酸铅的生成。另有研究表明， SO_3^{2-} 还可与方铅矿表面的双黄原酸铅反应生成 $PbSO_3$ （反应式4），双黄原酸铅的分解降低了方铅矿的可浮性。



刘润清等^[30]在不同pH值、矿浆温度、作用时间下探究亚硫酸对黄铜矿和方铅矿的作用机理，红外光谱分析结果发现丁黄药和黄铜矿、方铅矿发生反应生成疏水的黄原酸盐；亚硫酸不仅没有对黄铜矿产生抑制作用，反而促进了丁黄药在黄铜矿表面的吸附；亚硫酸在方铅矿表面却生成了亲水性物质亚硫酸铅，这使得黄铜矿和方铅矿的可浮性出现了明显的差异。另外，矿浆温度实验结果表明提高矿浆温度也可以增强亚硫酸对方铅矿的抑制作用。

刘孟飞等^[31]对亚硫酸钠和木质素磺酸钠在铜铅浮选分离中的应用进行了研究，发现亚硫酸钠和木质素磺酸钠组合使用时对方铅矿的抑制效果强于单一的亚硫酸钠。实验的精矿和尾矿粒度分析表明，亚硫酸钠单独使用难以抑制细粒级方铅矿，但亚硫酸钠和木质素磺酸钠组合使用可以有效地降低细粒级方铅矿的可浮性，其较佳组合摩尔比为5:1，可获得良好的铜铅分离效果。通过Zeta电位、SEM和XPS分析结果表明，亚硫酸钠与方铅矿表面发生化学反应，反应产生的氢键可以促使木酚磺酸钠在方铅矿表面吸附，从而进一步降低了方铅矿的可浮性，强化了抑制效果。

3.2.2 有机抑制剂

近年来，有机抑制剂在矿物浮选分离中的杰出表现，加速其在生产实践上的应用。它结构分子式复杂多样，有着不同极性的官能团和种类较多的化学键，可在反应中提供多种靶向位点，使

其具有多重抑制效果。其抑制机理有：(1) 可以改变矿浆中部分活化离子的存在形式，使其失去活化性能。(2) 可以改变矿物的可浮性，亲固基团与矿物表面结合，亲水基团外露改变矿物的亲水性从而改变矿物的可浮性。(3) 可以干扰捕收剂的吸附过程，使矿物无法被捕收，从而抑制矿物上浮。另外，多项实验研究表明氧化剂与有机抑制剂、无机与有机抑制剂组合使用可产生协同效应，强化有机抑制剂的抑制效果，增加对矿物的抑制作用。

(1) 羧甲基纤维素 (CMC)

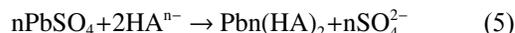
羧甲基纤维素 (CMC) 是一种高效、无毒、可生物降解的阴离子多糖抑制剂^[32]，由 -COOH 电离获得的 COO⁻ 是起主要作用的官能团，COO⁻ 与方铅矿表面的 PbOH⁺ 以酸碱键的形式结合并附着于方铅矿表面，从而起到抑制方铅矿的效果。然而，单独使用 CMC 并不能取得较好的抑铅效果，但将 CMC 和 KMnO₄ 组合使用时，其组合抑制效果优于单一的 CMC。这是因为 KMnO₄ 是一种强氧化剂，能够将方铅矿表面的 S⁰ 氧化成 S₂O₃²⁻，S₂O₃²⁻ 与 CMC 的键位结合更加紧密，这促进了 CMC 在方铅矿上的吸附作用，使方铅矿亲水性增强进而起到抑制方铅矿的效果^[33]。

其他无机抑制剂与 CMC 组合也会起到优于 CMC 单独使用时的抑制效果。聂琪^[34] 在研究某复杂氧硫混合多金属矿铜铅矿分选时，采用亚硫酸钠+水玻璃+CMC 的无机加有机组合抑制方铅矿，最终得到的铜精矿品位为 24.61%、回收率为 68.65%，含金 6.29 g/t，含银 376.29 g/t；铅精矿品位为 51.98%、回收率为 42.34%，含金 3.1 g/t，含银 106.89 g/t，分离效果良好。

(2) 腐殖酸钠

腐殖酸钠 (HA) 是一种分子量相对较高的有机弱酸钠盐，其具有多种不同极性的基团如：羧基、酚基、甲氧基、羟基、醌基等^[35]，被认为是方铅矿最有前景的抑制剂。但因其抑制性能不稳定，目前没有得到广泛的应用。Liu 等^[36] 探索了 HA 对方铅矿的抑制机理发现，当方铅矿的表面发生氧化且矿浆中含溶解氧时，HA 才能与 PbSO₄ 通过化学吸附的方式附着在方铅矿表面 (反应式 5)。人工混合铜铅矿物的微浮选实验表明，单独使用 HA 或过硫酸铵对方铅矿产生一定的抑制作用，但效果不显著。若将 HA 和过硫酸铵组合

使用时，方铅矿则受到强烈的抑制。实验最终得到铜精矿品位为 30.47%、回收率为 89.16%，铅精矿品位为 50.34%、回收率为 98.42%。另外，在与单独使用重铬酸钾抑制方铅矿的实验结果相比发现，HA 和过硫酸铵组合的抑制效果更佳。



3.2.3 新型有机抑制剂

(1) DH-DTP

Piao 等^[37] 发现了一种有机抑制剂 O，O-二(2,3-二羟基丙基)二硫代磷酸 (简称 DH-DTP)。人工混合铜铅矿物的微浮选实验表明，DH-DTP 对方铅矿的抑制作用较强，而对黄铜矿的抑制作用微弱。当矿浆 pH=6 时，利用 DH-DTP 作为方铅矿的抑制剂，最终得到铜精矿品位为 24.08%、回收率为 81%。通过药剂吸附量测试和 Zeta 电位测定进行分析，结果也进一步证明 DH-DTP 更容易吸附在方铅矿表面，改变了方铅矿表面的亲水性从而抑制其上浮。

(2) PMA-PDTC、PAM-ATU

张旭荣等^[38] 通过溶剂法合成了一种高分子聚合物聚丙烯酰胺烯丙基硫脲 (PAM-ATU)，并采用 FT-IR、Zeta 电位和 XPS 研究了 PAM-ATU 的吸附机理。人工混合铜铅矿物的微浮选实验表明，当 pH=8.0~9.0，药剂用量为 1.0 mg/L 时 PAM-ATU 对方铅矿表现出优异的抑制性能，而对黄铜矿没有明显的抑制作用，此时方铅矿的抑制已达到了 90.91%。此外，由张旭荣合成的 PMA-PDTC^[39] 同样对方铅矿表现出较为优异的抑制性能。PMA-PDTC、PAM-ATU 的创新应用对药剂研发具有重要指导意义。

3.3 黄铜矿抑制剂

抑铜浮铅法一般采用氰化物或以氰化物为主的混合物作为硫化铜矿物的抑制剂，主要有氰化物-硫酸锌法和氰化钠—氧化锌法^[40]。由于氰化物具有剧毒，会危及人类的健康，对生态环境造成威胁，并且氰化物可以溶解金银，造成矿石中伴生金银元素的损失，不利于矿石中伴生贵金属的浮选回收，所以生产实践中一直限制氰化物或含氰物质的使用。

4 铜铅分离工艺研究进展

传统的铜铅抑制剂如：重铬酸盐和氰化物都

是剧毒物质，若处理不当进入周围环境，不仅对人类身体健康造成严重危害，而且对生态环境会造成不可逆的影响，不符合现阶段的绿色生态新发展理念，所以少铬少氰、无铬无氰是当前和未来铜铅分离抑制剂发展研究的主要方向。

晋艳玲，谢海云等^[41]采用硫酸溶液钝化方铅矿的预处理方法，使方铅矿表面氧化从而增强其亲水性。人工混合铜铅矿物的微浮选实验表明，方铅矿表面接触角大幅降低可浮性受到抑制，而黄铜矿的可浮性不受影响。较佳的预处理实验条件为硫酸浓度 2.0 mol/L，温度 100 ℃，处理时间 25 min。在实际铜铅混合精矿浮选分离实验中，采用“预处理-铜铅浮选分离”新工艺，获得铜精矿品位为 18.12%、回收率为 94.80%；铅精矿品位为 36.15%、回收率为 89.92%。该工艺获得良好的分选指标，为铜铅混合精矿的高效分离提供了新思路。

生物浸出技术是处理低品位硫化铜铅矿中回收铜有效方法，对提高中国资源开发利用、提升矿产资源的服务保障年限具有重要的意义。传统选冶工艺因成本高、经济效益差和资源利用率低等缺点制约，难以处理低品位铜铅硫化矿^[42-44]。张兴勋^[43]在处理某低品位次生硫化铜矿时采用生物浸出柱子实验，生物提铜萃余液对矿柱浸 180 d，尾渣铜品位由 0.23% 降低至 0.064%，铜浸出率为 72.17%。生物浸出技术为低品位铜铅硫化矿以及超低品位的铜铅硫化矿尾矿中的铜回收利用提供了新的思路。

电位调控浮选是在浮选体系中外加电极，矿物颗粒与电极发生碰撞或静电吸附产生电子转移，使存在静电位差异的矿物表面发生氧化还原反应，从而实现矿物浮选的电位调控^[45]。电位调控浮选可实现无捕收剂浮选，即根据不同矿物之间静电位差异，对应的矿物被分为阳极矿和阴极矿，矿物在矿浆中接触时发生电偶作用，阳极矿表面适度氧化生成疏水单质硫，使矿物疏水上浮^[46]。

铜铅硫化矿在实际加工分离过程中会产生不同程度的氧化，不同的氧化类型会使矿物的表面性质有所差异。从电化学角度分析，电化学调控应用可以改变铜铅硫化矿固有的浮选行为，实现铜铅矿物有效的浮选分离^[47]。罗仙平、王淀佐等^[48]根据某铜铅锌多金属硫化矿的矿石性质，通过电

位调控浮选技术，铜铅混合浮选—铜铅分离的工艺流程，将矿浆电位控制在-275~-300 mV，实现铜铅矿物与锌硫矿物的良好分离，将矿浆电位控制在-290~-310 mV，实现铜矿物和铅矿物的良好分离。

程琍琍等^[49]对新疆某铜铅锌多金属矿石进行电位调控浮选实验研究，进行铜、铅依次优先浮选实验，获得了良好的铜铅分离指标。铜矿物浮选中矿浆电位调整为-30~-40 mV，得到铜精矿品位为 24.27%、回收率为 88.56%；铅矿物浮选中矿浆电位调整为-220~-230 mV，得到铅精矿品位为 50.73%、回收率为 70.10%。

5 结论与展望

(1) 铜铅硫化矿是一种重要的有色金属矿产资源，随着矿石的组成、嵌布形式等逐渐复杂，分离的技术难度不断增加。为实现绿色高效、节能降耗的分选，应加强工艺矿物学研究，选择合理的工艺流程和药剂制度。这对提高资源综合利用率、建设绿色生态矿山具有重要的意义。

(2) 低毒高效、绿色环保、靶向性强的新型浮选药剂是未来铜铅分离的主要研究方向。目前新型药剂的研究虽然取得了一些进展，但部分新型药剂以代号命名，未阐明药剂分子结构，并且捕收过程及机理、浮选动力学等尚未揭示清楚，不能为后续新型捕收剂的研发及应用提供理论指导。

(3) 生物浸出技术是未来实现低品位铜铅尾矿的再利用的新方向，对提高中国资源开发利用、提升矿产资源的服务保障年限具有重要的意义。目前，生物选矿在低品位矿石浸出等方面已取得阶段性成就，但受菌群的培育、浸矿温度、生物堆浸扩大实验或生物堆浸半工业实验等多方面因素的制约，无法实现大规模工业生产。因此，进一步的实践研究，培养耐受菌群，实现稳定浸出是生物选矿近阶段的目标之一。

(4) 电位调控浮选技术是铜铅硫化矿浮选分离的重要发展方向。电位调控浮选可实现浮选药剂减量或无捕收剂浮选，少用或不用浮选药剂不仅是实现铜铅有效分离的需要，也是建设绿色生态矿山的需要。目前的主要目标是加强电位调控浮选理论的完善，实现其在工业上的推广应用。

参考文献:

- [1] 冯博, 朱贤文, 彭金秀, 等. 有色金属硫化矿中伴生金银资源回收研究进展[J]. 贵金属, 2016(2):70-76.
- FENG B, ZHU X W, PENG J X, et al. The research progress of the recycling of gold and silver resources in the non-colored metal sulfur ore[J]. *Precious Metals*, 2016(2):70-76.
- [2] 李磊, 魏旭, 阳珊, 等. 安徽省金寨县迎风崖铅锌铜多金属矿床物质组分及赋存状态研究[J]. *矿产综合利用*, 2022(3):198-201.
- LI L, WEI X, YANG S, et al. Study on the material composition and occurrence state of yingfengya lead zinc copper polymetallic deposit, Jinzhai County, Anhui Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(3):198-201.
- [3] 顾佳妮, 张新元, 韩九曦, 等. 全球铅矿资源形势及中国铅资源发展[J]. *中国矿业*, 2017, 26(2):16-20.
- GU J N, ZHANG X Y, HAN J X, et al. Global lead mines and the development of Chinese lead resources[J]. *China Mining Magazine*, 2017, 26(2):16-20.
- [4] 康博文, 谢贤, 陈国举, 等. 铜铅硫化矿物分离过程铅抑制剂的研发现状与进展[J]. *金属矿山*, 2018(10):104-109.
- KANG B W, XIE X, CHEN G J, et al. Research status and progress of the leading inhibitors of lead in inhibitors of copper leading minerals[J]. *Metal Mine*, 2018(10):104-109.
- [5] 冉银华, 杨茂椿, 肖东升, 等. 云南某复杂混合型铜矿的试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):52-55.
- RAN Y H, YANG M C, XIAO D S, et al. Experimental study on a complex mixed copper ore in Yunnan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):52-55.
- [6] 陈海亮, 崔毅琦, 童雄. 硫化铜铅矿物浮选分离的研究现状及进展[J]. *矿冶*, 2016, 25(1):13-16.
- CHEN H L, CUI Y Q, TONG X. Research status and progress of the flotation of copper-vulcanized lead minerals[J]. *Mining and Metallurgy*, 2016, 25(1):13-16.
- [7] 孙若凡, 刘丹, 杜钰, 等. 黄铜矿、方铅矿分离研究现状及进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):80-86.
- SUN R F, LIU D, DU Y, et al. Research status and development of separation of chalcopyrite and galena[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):80-86.
- [8] Zhao K, Ma C, Gu G, et al. Selective separation of chalcopyrite from galena using a green reagent scheme[J]. *Minerals*, 2021, 11(8):796.
- [9] 李俊旺, 张红华, 洪建华. 铜精矿提质降杂试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(3):55-57+61.
- LI J W, ZHANG H H, HONG J H. Research on copper essence mineral quality and miscellaneous miscellaneous test[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(3):55-57+61.
- [10] Jiao F, Cui Y, Wang D, et al. Research of the replacement of dichromate with depressants mixture in the separation of copper-lead sulfides by flotation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 278:119330.
- [11] 田树国, 崔立凤, 王军荣, 等. 国外某铜铅锌多金属矿工艺矿物学特性及影响浮选的因素[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):78-82.
- TIAN S G, CUI L F, WANG J R, et al. Process mineralogy and factors affecting mineral processing for a foreign copper-lead-zinc polymetallic ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):78-82.
- [12] 肖庆飞, 郭运鑫, 黄胤淇, 等. 提高冬瓜山铜矿粗磨磨矿效率的对比试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):100-104.
- XIAO Q F, GUO Y X, HUANG Y Q, et al. Comparative experimental study on improving the grinding efficiency of the Dongguashan copper mine[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):100-104.
- [13] 王刚, 于云龙, 马波, 等. 内蒙古某复杂多金属铅铜锌硫化矿选矿工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 2022(3):172-180.
- WANG G, YU Y L, MA B, et al. Study on mineral processing technology of complex polymetallic lead-copper-zinc sulfide ores from Inner Mongolia[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(3):172-180.
- [14] 肖炜, 田小松. 云南迪庆铜铅锌硫化矿浮选分离研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):65-70.
- XIAO W, TIAN X S. Study on flotation separation of copper-lead-zinc sulfide ore in Diqing Yunnan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):65-70.
- [15] 黄雄. 内蒙古某含铜铅精矿抑铅浮铜试验[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):116-120.
- HUANG X. Experiment on preferential separation of copper by depressing lead from a copper-containing lead concentrate[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):116-120.
- [16] 谢海云, 柳彦昊, 纪翠翠, 等. 铜铅锌混合精矿的矿物学特征分析及分离效率探究[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(4):542-549.
- XIE H Y, LIU Y H, JI C C, et al. Analysis and separation efficiency of copper-lead-zinc hybrid ore mineral characteristics[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(4):542-549.
- [17] 温凯, 陈建华. 某含银复杂铜铅锌多金属硫化矿浮选试验[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):28-32.
- WEN K, CHEN J H. Experimental study on flotation of copper, lead and zinc polymetallic sulfide ore containing silver[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):28-32.

- [18] 陈章鸿,刘四清,陈思雨,等. 基于硫酸调浆的铜铅锌多金属矿浮选分离工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 2022(2):79-85.
CHEN Z H, LIU S Q, CHEN S Y, et al. Flotation separation of Cu-Pb-Zn polymetallic ore based on sulfuric acid as regulator[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(2):79-85.
- [19] 冯晓燕,姜涛,赵志强,等. 某铜铅锌多金属硫化矿选矿试验研究[J]. *矿冶工程*, 2020, 40(5):53-57.
FENG X Y, JIANG T, ZHAO Z Q, et al. Research on a copper lead-zinc ductive metal vulcanization mineral selection test[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40(5):53-57.
- [20] R·R·克里姆帕尔. 硫化矿物浮选捕收剂实践评述[J]. *国外金属矿选矿*, 2001, 38(9):6.
R R Kripal. Evaluation of vulcanized mineral flotation recovery agent[J]. *Magazine Introduction*, 2001, 38(9):6.
- [21] 曲肖彦, 刘广义, 刘胜,等. 3-己基-4-氨基-1,2,4-三唑-5-硫酮在黄铜矿表面的吸附动力学与热力学[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(7):9.
QU X Y, LIU G Y, LIU S, et al. 3-self-4-amino-1,2,4-triazol-5-sulfone on the surface of the brass ore is adsorbed dynamics and thermodynamics[J]. *The Chinses Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(7):9.
- [22] Buckley, Alan, N, et al. Mercaptobenzothiazole collector adsorption on Cu sulfide ore minerals[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016.
- [23] Zhong H , Huang Z , Zhao G , et al. The collecting performance and interaction mechanism of sodium diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation[J]. *Journal of Materials Research & Technology*, 2015, 4(2):151-161.
- [24] Wang C T, Liu R Q, Khoso S A, et al. Combined inhibitory effect of calcium hypochlorite and dextrin on flotation behavior of pyrite and galena sulphides[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 150:106274.
- [25] Wang D Z, Jiao F, Qin W Q, et al. Effect of surface oxidation on the flotation separation of chalcopyrite and galena using sodium humate as depressant[J]. *Separation Science & Technology*, 2017(11):1-12.
- [26] Sarquis P E, Menendez-Aguado J M, Mahamud M M, et al. Tannins: the organic depressants alternative in selective flotation of sulfides[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84(dec.1):723-726.
- [27] Okada S, Majima H. Depressive action of chromate and dichromate salt song alena[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2014, 10(3):189-195.
- [28] 黄海露,马晶,郭月琴. 铜铅混合精矿高效分离试验研究[J]. *中国钨业*, 2014, 38(3):13-17.
HUANG H L, MA J, GUO Y Q. Research on the efficient separation test of copper lead hybrid ore[J]. *China Molybdenum Industry*, 2014, 38(3):13-17.
- [29] Zhang Y, Liu R Q, Sun W, et al. Electrochemical mechanism and flotation of chalcopyrite and galena in the presence of sodium silicate and sodium sulfite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(4):1091-1101.
- [30] 刘润清, 郭衍哲, 江峰. 亚硫酸在黄铜矿和方铅矿浮选分离中的作用研究[J]. *矿冶工程*, 2014, 34(s):104-107.
LIU R Q, GUO Y Z, JIANG F. Study on the role of sulfuric acid in the floating separation of brass ore and square lead ore[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2014, 34(s):104-107.
- [31] Liu M ,Zhang C ,Hu B,et al. Enhancing flotation separation of chalcopyrite and galena by the surface synergism between sodium sulfite and sodium lignosulfonate[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507:145042.
- [32] Xue M Q, Hong Y Y, Guo B C, et al. Inhibited mechanism of carboxymethylcellulose as a galena depressant in chalcopyrite and galena separation flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 150:106273.
- [33] Yu L, Liu Q J, Li S M, et al. The synergetic depression effect of $KMnO_4$ and CMC on the depression of galena flotation[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2018, 206:1-11.
- [34] 聂琪,戈保梁,陈正云,等. 某氧硫混合多金属矿铜铅分离研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):92-98.
NIE Q, GE B L, CHEN Z Y, et al. Research on separation of copper and lead of an oxygen-sulfur polymetallic ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):92-98.
- [35] Wang X J, Qin W Q, Jiao F, et al. Inhibition of galena flotation by humic acid: Identification of the adsorption site for humic acid on moderate lyoxidized galena surface[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 137:102-107.
- [36] Liu R Z, Qin W Q, Fen J, et al. Flotation separation of chalcopyrite from galena by sodium humate and ammonium persulfate[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(1):265-271.
- [37] Piao Z J,Wei D Z,Liu Z L. Effects of small molecule organic de-pressants on the flotation behavior of chalcopyrite and galena[J]. *Journal of Northeastern University*, 2013, 34(6):884-888.
- [38] Zhang X R ,Zhu Y G,Zheng G B,et al. An investigation into the selective separation and adsorption mechanism of a macromolecular depressant in the galena-chalcopyrite system[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 134:291-299.
- [39] Zhang X. R., Qian Z.B., Zheng G.B., et al. The design of a

macromolecular depressant for galena based on DFT studies and its application[J]. *Miner. Eng.*, 2017, 112:50-56.

[40] 魏明安,孙传尧. 硫化铜、铅矿物浮选分离研究现状及发展趋势[J]. *矿冶*, 2008(2):6-16+33.

WEI M A,SUN C Y. The current status and development trend of copper sulfide and lead mineral flotation[J]. *Mining and Metallurgy*, 2008(2):6-16+33.

[41] 晋艳玲,谢海云,张培,等. 硫酸作用下方铅矿表面钝化特性和机理研究[J]. *矿物学报*, 2022, 42(3):343-350.

JIN Y L, XIE H Y, ZHANG P, et al. Study on the surface passivation characteristics and mechanism of the leading surface of the lead ore under the action of sulfuric acid[J]. *Acta Mineralogica Sinica | Acta Mineral Sin*, 2022, 42(3):343-350.

[42] 范道焱,伍赠玲,谢洪珍,等. 低品位含铜废石生物浸出实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(2):115-119.

FAN D Y, WU Z L, XIE H Z, et al. Study on the low-grade copper waste ore with biological leaching process[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):115-119.

[43] 张兴勋. 某低品位次生硫化铜矿生物柱浸实验[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):111-116.

ZHANG X X. Experiment of biological column leaching of a low-grade secondary copper sulfide ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):111-116.

[44] 张水龙,刘金艳,杨林恒,等. 吉林铜钴镍多金属硫化矿的生物浸出实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):50-53.

ZHANG S L, LIU J Y, YANG L H, et al. Bioleaching of copper-cobalt-nickel polymetallic sulfide ores in Jilin[J].

Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):50-53.

[45] 宋坤,宋永胜,张其东,等. 外控电位法浮选分离黄铜矿和辉钼矿[J]. *工程科学学报*, 2019(7):3.

SONG K, SONG Y S, ZHANG Q D, et al. The external control potential method is separated from brass ore and Huibeng molybdenum ore[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2019(7):3.

[46] 苏超,刘殿文,申培伦,等. 铜矿和方铅矿的电化学特性及浮选行为研究进展[J]. *有色金属工程*, 2020, 10(9):79-87

SU C, LIU D W, SHEN P L, et al. The research progress of the electrochemical characteristics and flotation behavior of copper ore and square lead ore[J]. *Nonferrous Metals*, 2020, 10(9):79-87

[47] 覃文庆,姚国成,顾帼华,等. 硫化矿物的浮选电化学与浮选行为[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 21(10):2669-2667.

QIN W Q, YAO G C, GU G H, et al. Floating electrochemical and floating behavior of sulfur minerals[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 21(10):2669-2667.

[48] 罗仙平,王淀佐,孙体昌,等. 某铜铅锌多金属硫化矿电位调控浮选实验研究[J]. *金属矿山*, 2006(6):30-34.

LUO X P, WANG D Z, SUN T C, et al. Research on the flotation test of a copper lead-zinc polygon metal vulcanized mineral potential regulation[J]. *Metal Mine*, 2006(6):30-34.

[49] 程琍琍,罗仙平,孙体昌,等. 某铜铅锌硫化矿电位调控优先浮选研究[J]. *中国矿业*, 2011, 20(6):88-92+100.

CHENG L L, LUO X P, SUN T C, et al. Research on priority of a copper lead zinc vulcanized mineral potential regulation[J]. *China Mining Magazine*, 2011, 20(6):88-92+100.

Research Status and Prospect of Flotation Separation of a Copper-lead Sulfide Ore

WANG Ruikang¹, LAN Zhuoyue^{1,2,3}, YANG Di¹, TONG Xiong^{1,2,3}

(1.Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China; 2.State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming, Yunnan 650093, China; 3.Yunnan Province Engineering Research Center for Reutilization of Metal Tailings Resources, Kunming, Yunnan 650093, China)

Abstract: The separation of copper and lead is one of the technical difficulties in complex sulfide ore beneficiation. On the basis of analyzing the general situation of copper-lead sulfide ore resources and the characteristics of mineral composition, this paper comprehensively reviews the main process flow of copper-lead sulfide ore flotation separation at the present stage, summarizes the research on the chemical system and mechanism of copper-lead flotation separation, and points out that the research and development of green and environmentally friendly new targeted flotation reagents, the application of bioleaching technology and potential control flotation technology are the main development directions for improving the separation efficiency of copper and lead and the comprehensive utilization level of resources in the future.

Keywords: chalcopyrite; galena; sulfide ore; flotation; separation